UEBER

CHLORCARBONYLSULFAMYL UND SEINE EINWIRKUNG AUF STICKSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT

VON

HUGO SCHÖNE

AUS DRESDEN.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0115

MEINEN ELTERN

GEWIDMET.

Einige auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. v. Meyer ausgeführte Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf stickstoffhaltige Körper lenkten meine Aufmerksamkeit auf die interessanten, fast noch gar nicht untersuchten, dem Chlorkohlensäureäther analog zusammengesetzten Verbindungen, die Schwefel an Stelle von Sauerstoff enthalten. Im Folgenden ist das Chlorcarbonylsulfamyl und seine Einwirkung auf stickstoffhaltige Körper beschrieben.

Anfangs versuchte ich eine Aethylverbindung herzustellen, und zwar erschien mir als bequemstes Ausgangsmaterial hierfür die Xanthogensäure. Entsprechende Mengen von Fünffach-Chlorphosphor und xanthogensaurem Kali wurden zusammengebracht, wobei energische Einwirkung stattfand. Um die Reaction zu mildern, wurde anfangs gekühlt, später aber einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse wurde theilweise flüssig und lieferte beim Abdestilliren ein gelblich gefärbtes, unangenehm riechendes Liquidum, das dem Anschein nach aus Phosphorschwefelchlorid und dem gesuchten Chlorcarbsulfoxaethyl = $ClCSOC_2H_5$ bestand. Leider gelang es aber nicht, das letztere zu isoliren, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten vermuthlich sehr nahe beisammen liegen. Es musste daher von diesem Wege abgesehen werden, und glaubte ich nun am besten analog der Darstellungsweise des Chlorkohlensäureäthers verfahren zu sollen, da gemäss den Versuchen F. Salomon's[1]) vorausgesetzt werden konnte, dass Phosgen auf Mercaptan ebenso einwirken werde, wie auf Alkohole. Wie unten gezeigt ist,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 7, 254.

bestätigte sich diese Ansicht vollkommen; ohne Zweifel wird auch Carbsulfürchlorid: $CSCl_2$ entsprechend einwirken. Leider bin ich jedoch noch nicht in der Lage gewesen, meine Untersuchungen auch auf diesen Körper auszudehnen, wie ursprünglich beabsichtigt war, aber es lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass, je nachdem man Chlorkohlenoxyd oder Chlorkohlensulfid auf Alkohole bezw. Mercaptane einwirken lässt, drei verschiedene schwefelhaltige Körper entstehen, von denen zwei isomer sind.

Die Gruppe der Methyläther würde sonach aus folgenden drei Körpern bestehen:

1) $CO\begin{matrix}SCH_3\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbonylsulfmethyl.

2) $CS\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbsulfoxymethyl.

3) $CS\begin{matrix}SCH_3\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbsulfürsulfmethyl.

Ihre muthmaassliche Entstehungsweise wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

1) $CH_3SH + COCl_2 = CO\begin{matrix}SCH_3\\Cl\end{matrix} + HCl.$

2) $CH_3OH + CSCl_2 = CS\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix} + HCl.$

3) $CH_3SH + CSCl_2 = CS\begin{matrix}SCH_3\\Cl\end{matrix} + HCl.$

In gleicher Weise würden für Amyl die folgenden drei Körper in Betracht kommen:

1) $CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbonylsulfamyl.

2) $CS\begin{matrix}OC_5H_{11}\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbsulfoxamyl.

3) $CS\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix}$ = Chlorcarbsulfürsulfamyl.

Von der Darstellung einer hierher gehörenden Aethylverbindung nahm ich bald Abstand. Die verhältnissmässig

leichte Darstellungsweise des Amylmercaptans gab mir Veranlassung, meine Untersuchung zunächst auf das Chlorcarbonylsulfamyl zu beschränken.

Darstellung von Chlorcarbonylsulfamyl.

Chlorkohlenoxyd wurde in Amylmercaptan bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; da hierbei Wärmeentwickelung auftrat, so war die Reaction anscheinend sofort vor sich gegangen. Bei dem darauf folgenden Destillationsversuche zeigte es sich indessen, dass das Chlorkohlenoxyd nur sehr wenig auf das Mercaptan eingewirkt hatte, da ersteres beim Erhitzen in der Hauptsache unverändert aus der Lösungsflüssigkeit entwich. Eine zweite, mit Phosgen gesättigte Mercaptanlösung liess ich daher einige Zeit ruhig stehen. Schon nach einigen Stunden traten in der klaren Flüssigkeit Gasblasen auf, die aus Salzsäure bestanden. Später wurde diese Entwickelung noch reichlicher, und nach einigen Tagen schien die Reaction beendet. Bei der jetzt vorgenommenen Destillation entwichen zunächst Ströme von Salzsäuregas und überschüssigem Phosgen, sodann ging eine geringe Menge Destillat bis 190° über; der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190° und 195°. Eine ganz geringe Menge ging erst bei über 200° über, dieselbe bestand jedenfalls aus Produkten partieller Zersetzung und aus Verunreinigungen der angewandten Substanzen. Das bis 190° siedende Destillat erwies sich als ein Gemenge von noch unzersetztem Amylmercaptan und Chlorcarbonylsulfamyl, während der bei 190° bis 195° siedende Theil das letztere fast rein enthielt. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet worden war, mehrfacher fractionirter Destillation unterworfen und lieferte endlich ein bei 193° constant siedendes, wasserhelles und das Licht stark brechendes Liquidum vom spec. Gew. 1,078 bei 17,5°. Sein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch erinnert einmal entfernt an Mercaptan, sodann an Amylalkohol. Im Gegensatze zu Chlorkohlensäureäther raucht es im ganz reinen Zustande selbst an feuchter Luft nicht, ist überhaupt beständiger gegen Wasser, als der erstere.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals über Chlorcalcium getrocknet und destillirt worden war, wurde das nun chemisch reine Produkt analysirt.

Mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt lieferten:

I. 0,3885 Grm. des Chlorids 0,6155 Grm. CO_2 = 0,1678 Grm. C = 43,19 % und 0,2350 Grm. H_2O = 0,0261 Grm. H = 6,72 %.

II. 0,4350 Grm. gaben 0,3560 Grm. AgCl und 0,0125 Grm. Ag = 0,0920 Grm. Cl = 21,10 %.

III. 0,3305 Grm. gaben 0,4650 Grm. $BaSO_4$ = 0,0638 Grm. S = 19,34 %.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_6	= 72	= 43,24 %	43,19	—	—
H_{11}	= 11	= 6,61 „	6,72	—	—
S	= 32	= 19,22 „	—	—	19,34
Cl	= 35,5	= 21,32 „	—	21,10	—
O	= 16	= 9,61 „	—	—	—
	166,5	100,00			

Das erhaltene Produkt war also unzweifelhaft Chlorcarbonylsulfamyl, und seine Entstehungsweise erhellt ohne Weiteres aus folgender Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + C_5H_{11}SH = CO\begin{matrix}Cl\\SC_5H_{11}\end{matrix} + HCl.$$

Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um die in obiger Gleichung angegebene Constitution der Verbindung festzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

Chemisches Verhalten des Chlorcarbonylsulfamyls.

Einwirkung von Natriummethylmercaptid.

Aequivalente Mengen von Chlorcarbonylsulfamyl und Natriummethylmercaptid wurden zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. Die nachherige Destillation ergab einen Aether von ca. 140° Siedepunkt, dem, wie später angeführte Reactionen zeigen, die Zusammensetzung: $CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix}$ zukommt. Er besitzt einen sehr unangenehmen Geruch, der entfernt an Schwefelwasserstoff erinnert. Seine Entstehungsweise erläutert die Formelgleichung:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + CH_3SNa = CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + NaCl.$$

Bei der Behandlung des Aethers mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme tritt sofort Mercaptangeruch auf, und ein weisser Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschuss des Reagens wieder löste, wurde gebildet. Der Niederschlag erwies sich als Harnstoff; die Reaction geht also in folgender Weise vor sich:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + 2\,NH_3 = C_5H_{11}SH + CH_3SH + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Alkoholische Kalilauge bewirkt ebenfalls die Fällung eines weissen Niederschlages und Auftreten von Mercaptangeruch. Der Niederschlag bestand jedoch in diesem Falle aus kohlensaurem Kali. Die Umsetzung fand also nach folgender Gleichung statt:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SCH_3\end{matrix} + 2\,KOH = CO_3K_2 + C_5H_{11}SH + CH_3SH.$$

Einwirkung auf Natriumalkoholat.

Um auch einen Aether zu untersuchen, der nur ein Atom Schwefel enthält, liess ich Natriumalkoholat auf Chlorcarbonylsulfamyl einwirken. Der entstandene Aether besass einen weit weniger unangenehmen Geruch, als der soeben beschriebene, doppelt geschwefelte, wurde aber leider nur in sehr geringer Menge erhalten. Man muss ihm die Zusammensetzung: $CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix}$ zuschreiben.

Alkoholisches Ammoniak wirkt nicht wie auf das doppelt geschwefelte Produkt ein, sondern der Process verläuft folgendermaassen:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_5H_{11}SH + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

Alkoholische Kalilauge wirkte dagegen ganz wie auf den erstbeschriebenen Aether nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,KOH = C_2H_5OH + C_5H_{11}SH + CO_3K_2.$$

Mit Leichtigkeit lassen sich voraussichtlich noch mehrere analoge Aether auf ähnliche Weise aus Chlorcarbonylsulfamyl herstellen. Ich glaubte jedoch von ihrer Darstellung und Untersuchung absehen zu dürfen, da dieselben theilweise schon auf andere Weise erhalten worden sind, andererseits sich aber gewiss den beiden dargestellten Körpern ganz analog verhalten werden.

Nach den mitgetheilten Reactionen kann es wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass dem Chlorcarbonylsulfamyl die aufgestellte Formel wirklich zukommt, und es als ein dem Chlorkohlensäureäther entsprechend zusammengesetztes Chlorid anzusehen ist.

Da sich Chlorkohlensäureäther, wenn er über seinen Siedepunkt erhitzt wird, in Kohlensäure und Aethylchlorid zerlegt, so war zu prüfen, ob Chlorcarbonylsulfamyl bei gleicher Behandlung sich in Kohlenoxysulfid und Chloramyl zerlegen würde. Ein dahin zielender Versuch ergab, dass eine viel tiefer gehende Zersetzung stattfand. Das zum Versuch benutzte Rohr enthielt unter sehr hohem Druck Schwefelwasserstoff, und neben Spuren von anderen Schwefelverbindungen etwas Kohlensäure und ausgeschiedene Kohle.

Um einige physikalische Eigenschaften des geschwefelten und ungeschwefelten Aethers vergleichen zu können, stellte ich mir das entsprechende ungeschwefelte Chlorid durch Einleiten von Phosgen in Amylalkohol dar. Nach erfolgter Rectification stellte es sich als ein schwach und kaum unangenehm riechendes, wasserhelles Liquidum von dem Siedepunkt 153° und dem spec. Gew. 1,032 bei 15° dar. Der Siedepunkt der geschwefelten Verbindung liegt also 40° höher; die gewöhnliche Differenz für den Eintritt von Schwefel ist somit genau innegehalten. Das spec. Gew. zeigt eine Differenz von ca. 0,046. Der Brechungsexponent des Chlorcarbonylsulfamyls beträgt 1,4766 für die *D*-Linie. Die ungeschwefelte Verbindung bricht das Licht etwas weniger stark.

Einwirkung auf Ammoniak.

Amidocarbonylsulfamyl.

Leitet man trocknes Ammoniak in gut gekühltes Chlorcarbonylsulfamyl, so erstarrt die Flüssigkeit unter Erwärmung bald zu einem Krystallmagma. Durch Behandeln mit Aether wird diesem ein Körper entzogen, der in schönen, glänzend weissen Blättchen von dem Schmelzpunkt 107° krystallisirt, während Salmiak zurückbleibt.

Die Reaction lässt sich daher durch folgende Gleichung interpretiren:

$$CO\begin{matrix}Cl\\ S\,C_5H_{11}\end{matrix} + 2\,NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\ S\,C_5H_{11}\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Durch die Analyse des Produktes wurde die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt:

I. 0,3485 Grm. der Subst. gaben 0,6305 Grm. CO_2 = 0,1719 Grm. C = 49,32 % und 0,2813 Grm. H_2O = 0,03126 Grm. H = 8,97 %.

II. 0,5725 Grm. gaben bei 10° und 758 Mm. Druck 43,8 Ccm. N = 9,21 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_6 = 72	= 48,98 %	49,32	—
H_{13} = 13	= 8,84 „	8,97	—
N = 14	= 9,53 „	—	9,21
S = 32	= 21,77 „	—	—
O = 16	= 10,88 „	—	—
147	100,00		

Der neue Körper ist, da er das ursprüngliche Chlor durch Amid ersetzt enthält, als Amidocarbonylsulfamyl zu bezeichnen. Er ist ganz unlöslich in kaltem, aber ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Beim Kochen damit zersetzt er sich unter Freiwerden von Amylmercaptan. In Alkohol und Aether löst er sich mit Leichtigkeit.

Obgleich die angenommene Zusammensetzung schon der Entstehungsweise des Körpers nach sehr wahrscheinlich ist, so wurde doch, um seine Constitution ganz sicher zu stellen, sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge und alkoholisches Ammoniak geprüft. Beide Reactionen bestätigten die an-

genommene Zusammensetzung. Erhitzt man Amidocarbonylsulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so wird Mercaptan und Ammoniak frei, ausserdem entsteht kohlensaures Kali. Mit alkoholischer Ammoniaklösung wird Mercaptan und Harnstoff gebildet.

Da zu erwarten war, dass das Sulfamyl leicht aus dem Körper austreten würde, so liess ich Anilin auf denselben einwirken, um monophenylirten Harnstoff zu erhalten. Jedoch im Wasserbade löste sich Amidocarbonylsulfamyl zwar leicht in Anilin auf, krystallisirte aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Es wurde daher stärker erhitzt, und jetzt ergaben sich beim Erkalten Nadeln, die sich als Diphenylharnstoff auswiesen. Ausser dem Radical SC_5H_{11} war also auch Amid ausgetreten. Dem bei der Reaction stark auftretenden Amylmercaptan war in der That deutlich Ammoniak beigemischt.

Mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt Amidocarbonylsulfamyl in Wasser unlösliche, weisse bez. röthlichgelbe Niederschläge, die sich beim Kochen nicht verändern. Diese Doppelverbindungen sind völlig amorph und weder in Alkohol noch Aether löslich.

Die starken Mineralsäuren wirken auf Amidocarbonylsulfamyl heftig ein und zerstören dasselbe schliesslich vollständig. Lässt man salpetrige Säure auf die in Wasser suspendirte Verbindung einwirken, so verschwinden allmählich die Krystalle, und unter Abspaltung von Stickstoff resultirt ein in Wasser unlösliches Oel, welches leider nicht in genügender Menge und Reinheit für die Analyse erhalten werden konnte.

Mit wässrigem Ammoniak reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter Bildung eines schwefelfreien Körpers, der aber auch nicht rein erhalten werden konnte.

Um zu constatiren, ob Chlorcarbonylsulfamyl auch auf organische Derivate des Ammoniaks einwirke, wurde trockenes Methylamin in das Chlorid eingeleitet. Es trat sofort Reaction ein, und unter starker Erwärmung erstarrte die ganze Masse, ebenso wie beim Ammoniak, zu einem Krystallmagma. Dasselbe wurde mit Aether behandelt, der eine weisse, gut kry-

stallisirte Masse zurückliess, die sich bei der späteren Untersuchung als salzsaures Methylamin auswies. Die ätherische Lösung wurde unter den luftleeren Exsiccator gebracht, leider konnte aber kein festes Produkt aus derselben erhalten werden. Da nicht anzunehmen ist, dass das Methylaminderivat eine Flüssigkeit darstellt, so bleibt nur der Schluss übrig, dass dasselbe unbeständig ist und sich bei der allerdings ziemlich bedeutenden Wärme zersetzt hat, die bei der oben beschriebenen Reaction entwickelt wird.

Einwirkung auf Anilin.

Phenylamidocarbonylsulfamyl.

Mit Anilin, als dem Phenylamin, reagirt Chlorcarbonylsulfamyl unter starker Temperaturerhöhung. Bringt man 1 Molekül des Chlorids mit 2 Molekülen Anilin zusammen, so erstarrt die ganze Masse sofort zu einem festen, weissen Krystallgemisch. Um eine allzu starke Erhitzung zu vermeiden, fand ich es am zweckmässigsten, das Chlorid in gut gekühltes Anilin allmählich eintropfen zu lassen. Nach Beendigung der Reaction wurde das entstandene Produkt mit Aether ausgezogen, aus welchem bald prachtvolle, lange Nadeln auskrystallisirten, während salzsaures Anilin ungelöst zurückblieb. Das aus Aether auskrystallisirte Produkt konnte anfangs nicht ganz rein erhalten werden, da es durch Umkrystallisiren von einem unvermeidlichen Ueberschuss von Anilin oder Chlorid nicht völlig zu befreien war. Es wurde deshalb bei einem weiteren Versuch ein geringer Ueberschuss von Anilin angewendet und nach beendigter Reaction mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Krystallgemisch mit Aether ausgezogen, und jetzt die gesuchte Verbindung aus demselben rein erhalten, da alles überschüssige Anilin als salzsaure Verbindung ungelöst zurückgeblieben war.

Die neue Verbindung krystallisirt, wie schon bemerkt, in schönen, langen Nadeln mit einer Schmelztemperatur von 67°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem, ganz unlöslich aber in kaltem Wasser.

In kochendem Wasser schmilzt sie zu Oeltropfen, die sich unter Entwickelung von Mercaptan zersetzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,5870 Grm. der Verbindung gaben 1,3825 Grm. CO_2 = 0,3770 Grm. C = 64,23 % und 0,4080 Grm. H_2O = 0,0453 Grm. H = 7,73 %.

II. 0,4360 Grm. gaben 1,0295 Grm. CO_2 = 0,2808 Grm. C = 64,34 % und 0,3020 Grm. H_2O = 0,0335 Grm. H = 7,68 %.

III. 0,6690 Grm. gaben bei 14° und 762 Mm. Druck 35,6 Ccm. N = 6,43 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{12} = 144	= 64,57 %	64,23	64,34	—
H_{17} = 17	= 7,62 „	7,73	7,68	—
N = 14	= 6,28 „	—	—	6,43
S = 32	= 14,35 „	—	—	—
O = 16	= 7,18 „	—	—	—
223	100,00			

Obiger Berechnung ist die Zusammensetzung $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\SC_5H_{11}\end{matrix}$ zu Grunde gelegt. Da die berechneten Werthe mit den durch die Analyse gefundenen übereinstimmen, so muss die Verbindung als Phenylamidocarbonylsulfamyl angesprochen werden. Ihre Entstehung erhellt aus folgender Gleichung:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Erwärmt man Phenylamidocarbonysulfamyl mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Amylmercaptan, Anilin und kohlensaures Kali nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\SC_5H_{11}\end{matrix} + 2KOH = C_5H_{11}SH + C_6H_5NH_2 + CO_3K_2.$$

Mit alkoholischem Ammoniak liefert die Verbindung Monophenylharnstoff und Amylmercaptan:

$$CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\NHC_6H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_5H_{11}SH.$$

Beide Reactionen bestätigen die angenommene Constitution.

Die Mineralsäuren wirken ebenso wie auf Amidocarbonylsulfamyl heftig auf die Anilidoverbindung unter vollständiger Zersetzung der letzteren ein. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert Phenylamidocarbonylsulfamyl weisse, flockige, in Aether und Alkohol völlig unlösliche Niederschläge. Mit Platinchlorid verbindet es sich in der Kälte nicht, erst beim Erwärmen fällt ein ebenfalls flockiger, gelber Niederschlag.

Auf Derivate des Anilins wirkt Chlorcarbonylsulfamyl zwar ein, aber die resultirenden Körper sind äusserst unbeständig. Schon beim Versuche, sie umzukrystallisiren, zerfielen dieselben ausnahmslos wieder, und zwar verhielten sich hierbei die Aniline, welche ein Phenylwasserstoffatom ersetzt enthielten, ganz ebenso wie die ein Säureradical enthaltenden Anilide.

Einwirkung auf Harnstoff.

Uramidocarbonylsulfamyl.

Auf Harnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl in der Kälte nicht ein, digerirt man jedoch gleiche Moleküle längere Zeit im Wasserbade, so erhält man einen in Aether schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslichen Körper, der in kleinen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt und den Schmelzpunkt 176° besitzt; während der Reaction ist Salzsäureentwickelung bemerkbar. Wendet man 2 Moleküle Harnstoff an, so entsteht neben der neuen Verbindung salzsaurer Harnstoff. Dieselbe scheint sich nur innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu bilden. Erhitzt man nur wenig über 100°, so bildet sich ein dickflüssiges, äusserst unangenehm riechendes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallinisch erstarrte und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse wies den neuen oben beschriebenen Körper als Uramidocarbonylsulfamyl aus. Sie ergab folgende Werthe:

0,2840 Grm. der Substanz gaben 0,1900 Grm. H_2O = 0,0201 Grm. H = 7,43 % und 0,4570 Grm. CO_2 = 0,1250 Grm. C = 43,87 %.

Formel.	Berechnet.	Gefunden.
C_7 = 84	= 44,20 %	43,87 %
H_{14} = 14	= 7,37 „	7,43 „
S = 32	= 16,85 „	—
N_2 = 28	= 14,73 „	—
O_2 = 32	= 16,85 „	—
190	100,00	

Der Substanz kommt also die Zusammensetzung

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,SC_5H_{11}\end{matrix}$$

zu. Die Entstehung des Körpers erfolgt offenbar, je nachdem man mehr oder weniger Harnstoff anwendet, nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + 2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,SC_5H_{11}\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}HCl.$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{matrix}SC_5H_{11}\\Cl\end{matrix} + CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,SC_5H_{11}\end{matrix} + HCl.$$

Mit kochendem Wasser zersetzt sich Uramidocarbonylsulfamyl sehr leicht, während es in kaltem Wasser völlig unlöslich ist. Mit alkoholischem Ammoniak wird es in Biuret und Amylsulfhydrat zerlegt, alkoholische Kalilauge regenerirt Harnstoff neben kohlensaurem Kali und Mercaptan. Verfährt man bei der letzteren Reaction nicht sehr vorsichtig, so wird der Harnstoff sofort weiter in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

In sehr verdünnt alkoholischer Lösung liefert Uramidocarbonylsulfamyl mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge, die ebenso wie die schon früher beschriebenen Doppelverbindungen in Aether und Alkohol völlig unlöslich sind. Mit Platinchlorid entsteht ebenfalls eine Doppelverbindung, aber dieselbe ist so leicht löslich in verdünntem Alkohol, dass sie anfangs ganz übersehen wurde.

Wie A. W. Hofmann angiebt, liefert Allophansäureäther, der ja eine dem Uramidocarbonylsulfamyl ganz analoge Verbindung ist, mit wässrigem Ammoniak im geschlosse-

nen Rohre erhitzt Biuret, während bei Behandlung mit Anilin das diphenylirte Biuret entsteht. Daher wurde geprüft, ob sich Uramidocarbonylsulfamyl ebenso verhalte. Ich erwartete, dass die erstere Reaction ebenso vor sich gehen werde, während ich bei der zweiten ein monophenylirtes Produkt zu erhalten hoffte. Nachdem die Verbindung mit wässrigem Ammoniak längere Zeit im Rohre auf 100° erhitzt worden war, ergab sich in der That Amylmercaptan und Biuret, dessen Schmelzpunkt bestimmt wurde. Aber auch die zweite Reaction war ganz in der von Hofmann beschriebenen Weise vor sich gegangen, es war Diphenylbiuret entstanden.

Da es wahrscheinlich war, dass noch ein anderes Wasserstoffatom im Uramidocarbonylsulfamyl durch ein Radical vertretbar sei, liess ich Acetylchlorid auf dasselbe einwirken. Dasselbe lieferte jedoch im offenen Kölbchen kein Resultat, da die zur Reaction nothwendige Temperatur jedenfalls nicht erreicht werden konnte. Es wurden daher entsprechende Mengen im Rohr eingeschlossen und zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entwich etwas Salzsäure. Im Rohre war neben grossen, gut ausgebildeten Nadeln eine weisse, undeutlich krystallinische Masse zu bemerken, die sich nicht in Benzol löste und, wie die Untersuchung lehrte, aus salzsaurem Harnstoff bestand. Die Nadeln wurden aus Benzol umkrystallisirt und nach längerem Stehen unter dem Exsiccator der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

I. 0,2595 Grm. Substanz gaben 0,1618 Grm. H_2O = 0,018 Grm. H = 6,93 % und 0,4405 Grm. CO_2 = 0,1201 Grm. C = 46,30 %.

II. 0,3358 Grm. gaben bei 19° und 752 Mm. Druck 35,9 Ccm. N = 0,04083 Grm. = 12,16 %.

Formel.		Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_9	= 108	= 46,55 %		46,30	—
H_{16}	= 16	= 6,89 „		6,93	—
N_2	= 28	= 12,07 „		—	12,16
S	= 32	= 13,80 „		—	—
O_3	= 48	= 20,69 „		—	—
	232	100,00			

Die Verbindung ist daher Acetyluramidocarbonylsulfamyl: $CO\begin{matrix}NHCOSC_5H_{11}\\NH(CH_3CO)\end{matrix}$. Sie löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, scheint sich aber mit den letzteren beiden Lösungsmitteln, wenn sie nicht ganz wasserfrei sind, zu zersetzen. Ihre Reindarstellung wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol bewerkstelligt, jedoch durch ihre ungemein grosse Löslichkeit sehr erschwert. Die Schmelztemperatur des Acetyluramidocarbonylsulfamyls ist 85°.

Einwirkung auf Sulfo-Harnstoff.

Sulfoharnstoff wird im Wasserbade allmählich von Chlorcarbonylsulfamyl verändert. Aequivalente Mengen beider wurden so lange erhitzt, bis die ganze Masse erst fest, sodann aber unter Gelbfärbung halb flüssig wurde. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Produkt mit Aether behandelt. Ein gelbes, sehr unangenehm, betäubend riechendes Oel löste sich, während eine weisse krystallinische Masse zurückblieb, die sich als salzsaurer Sulfoharnstoff auswies. Im luftleeren Raum erstarrte das gelbe Oel zu einem halbflüssigen Brei, der selbst nach längerem Stehen diese Beschaffenheit nicht veränderte. Unter dem Mikroskop waren neben schlecht ausgebildeten, halb zerflossenen Krystallen deutlich feste, rhombische Prismen zu erkennen, die jedenfalls aus salzsaurem Sulfoharnstoff bestanden. Eine Analyse war demnach unthunlich und mehrfache Versuche, die Körper durch Umkrystallisiren zu trennen, schlugen fehl.

Um dennoch einen Schluss auf die gebildete Verbindung machen zu können, liess ich Anilin darauf einwirken. Beim Erwärmen entstand eine vollkommen homogene Lösung, aus der sich nach Zusatz von Alkohol beim Erkalten schöne, nadelförmige Krystalle abschieden. Ich hatte erwartet, dass ein mono- oder diphenylirter Sulfoharnstoff resultiren werde, aber die Untersuchung zeigte, dass Diphenylharnstoff neben etwas regenerirtem Sulfoharnstoff erzeugt war. Während der Reaction war in der That starker Mercaptangeruch bemerklich. Es hatte also eine Umsetzung stattgefunden, die, wenn man annimmt, dass der ursprünglich aus Sulfoharnstoff

entstandenen Verbindung die Formel $CS\begin{matrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix}$ zukommt, wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen war:

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = C_5H_{11}SH + CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Um zu prüfen, ob sich das ungeschwefelte Chlorid gegen Sulfoharnstoff ebenso verhalten würde, liess ich Chlorkohlensäureamylaether auf denselben einwirken. Ich hegte dabei die Nebenabsicht, den muthmasslich resultirenden Körper $CS\begin{matrix}NH_2\\NHCOOC_5H_{11}\end{matrix}$ einer vergleichenden Untersuchung mit dem isomeren Uramidocarbonylsulfamyl zu unterwerfen. Der genannte Körper konnte jedoch nicht erhalten werden, das geschwefelte und ungeschwefelte Chloride verhalten sich also bezüglich ihrer Einwirkung auf Sulfoharnstoff vollständig gleich. Ueberhaupt konnte ich keine der theoretisch möglichen mit den erhaltenen Körpern isomeren Substanzen darstellen.

Einwirkung auf Monophenylharnstoff.

Bringt man entsprechende Mengen von Monophenylharnstoff und Chlorcarbonylsulfamyl zusammen und erhitzt im Wasserbade, so erfolgt bald Einwirkung. Man bemerkt nach einiger Zeit, dass die Krystalle des Phenylharnstoffs zerfliessen. Bald tritt reichliche Salzsäureentwicklung ein und man erhält das Endprodukt, ein bräunlich gefärbtes Oel, das unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man hieraus weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 129°. Leider zeigte sich aber schon bei der Schmelzpunktsbestimmung, dass die Substanz nicht völlig rein war und hierauf angestellte Versuche den Körper durch mehrfaches Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit desselben. Erwähnt sei noch, dass der Körper mit Silbernitrat und sehr

verdünnter Salpetersäure eine in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung liefert, die aber auch nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Einwirkung auf Monophenylsulfoharnstoff.

Auf Monophenylsulfoharnstoff wirkt Chlorcarbonylsulfamyl beim Erhitzen heftig ein. Unter starkem Schäumen der zu einer gelben Flüssigkeit geschmolzenen Reagentien entweicht Salzsäure. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem zähen, gelben, gummiartigen Harze. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und lieferte nach einiger Zeit eine breiige, halb krystallinische, halb ölige Masse. Sie wurde mit Aether-Alkohol gewaschen und gab schliesslich ein festes, weisses Produkt. Beim Umkrystallisiren entstanden hieraus schöne, prismatische Nadeln, die für den gesuchten Körper gehalten wurden. Eine Schmelzpunktsbestimmung erweckte jedoch Zweifel, und eine hierauf vorgenommene Analyse zeigte, dass derselbe schon wieder zerfallen und Monophenylsulfoharnstoff regenerirt worden war. Es wurden daher neue Versuche angestellt, und zwar glaubte ich die Ursache des ersten Misserfolges in zu langer Erwärmung suchen zu müssen. Nach verschiedenen misslungenen Versuchen wurden daher entsprechende Mengen der Reagentien nur so lange schwach erwärmt, bis ein zähflüssiges, gelbes Oel resultirte. Unter dem Exsiccator krystallisirten hieraus ziemlich grosse prismatische Nadeln, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Es musste jedoch hierbei mit grosser Vorsicht verfahren werden, da sich die Substanz äusserst leicht zersetzt. Der Körper, der den Schmelzpunkt 102° besitzt, wurde durch die Analyse als Phenylsulfuramidocarbonylsulfamyl : $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCOSC_5H_{11}\end{matrix}$ bestimmt.

Dieselbe lieferte folgende Resultate:

I. 0,2945 Grm. Substanz gaben 0,5965 Grm. CO_2 = 0,1627 Grm. C = 55,24 % und 0,1760 Grm. H_2O = 0,01955 Grm. H = 6,64 %.

II. 0,2342 Grm. gaben bei 16° u. 752 Mm. Druck 21,2 Ccm. N = 0,02445 Grm. = 10,42 %.

Formel.		Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{13}	= 156	= 55,32 %		55,24	—
H_{18}	= 18	= 6,39 „		6,64	—
N_2	= 28	= 9,92 „		—	10,42
S_2	= 64	= 22,69 „		—	—
O	= 16	= 5,68 „		—	—
	282	100,00			

Zur Stickstoffbestimmung musste leider wegen Mangels an Substanz nicht völlig reines, aus der Mutterlauge erhaltenes Material verwendet werden, da es nicht gelang, den Körper zum zweiten Male herzustellen.

Um dennoch einigen weiteren Aufschluss über den Körper zu bekommen, versuchte ich seine Acetylverbindung herzustellen. Monophenylsulfoharnstoff wurde in Chlorcarbonylsulfamyl eingetragen, im Wasserbade schwach erwärmt und sodann, mit Acetylchlorid versetzt, 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich in der That ein geringer Niederschlag gebildet, der nach dem Auswaschen mit Benzol unter dem Mikroskop gut ausgebildete Nadeln zeigte. Der Schmelzpunkt wurde zu 240° bestimmt. Die Ausbeute war aber äusserst gering, da die Mutterlauge selbst nach längerem Stehen kein weiteres Material lieferte, sondern zu einer zähen, hellrothen Masse verharzte.

Einwirkung auf Diphenylharnstoff.

Diphenylharnstoff wird von Chlorcarbonylsulfamyl selbst bei mehrtägigem Erhitzen im offenen Gefässe nicht angegriffen. Daher wurden entsprechende Mengen im geschlossenen Rohre zuerst auf 150°, und da sich hierbei die eingeschlossene Masse noch unverändert zeigte, auf über 200° erhitzt. Beim Oeffnen entwichen grosse Mengen von Salzsäure und Kohlensäure, und das Rohr enthielt ausserdem noch ein dunkles Harz neben einer beträchtlichen Menge von Phenylsenföl, das deutlich durch den Geruch erkannt wurde. Es hatte also eine tiefgehende Zersetzung stattgefunden, die immerhin bemerkenswerth ist wegen der Umlagerung des Schwefels. Aus dem Produkte liess sich eine bestimmte Verbindung nicht isoliren.

Der Diphenylharnstoff verhält sich also dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber anders, als alle anderen Harnstoffderivate.

Einwirkung auf Diphenylsulfoharnstoff.

Digerirt man Diphenylsulfoharnstoff im Wasserbade kurze Zeit mit Chlorcarbonylsulfamyl, so wird die ganze Masse flüssig, und man erhält endlich ein gelbes Oel. Erst nachdem dies in Alkohol gelöst worden war, krystallisirten sehr schöne, prismatische Nadeln aus. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 87°. Die Annahme, dass der neue Körper nach der Formelgleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\SC_5H_{11}\end{matrix} + CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} = CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5COSC_5H_{11}\end{matrix} + HCl$$

entstanden sei, wurde durch die Analyse bestätigt:

I. 0,4420 Grm. Substanz gaben 0,2435 Grm. H_2O = 0,0270 Grm. H = 6,12 % und 1,0320 Grm. CO_2 = 0,2815 Grm. C = 63,69 %.

II. 0,3515 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. Druck 23,4 Ccm. N = 0,02716 Grm. = 7,73 %.

Formel.			Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{19}	= 228	=	63,69 %	63,69	—
H_{22}	= 22	=	6,14 „	6,12	—
N_2	= 28	=	7,82 „	—	7,73
S_2	= 64	=	17,88 „	—	—
O	= 16	=	4,47 „	—	—
	358		100,00		

Die Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach den Namen Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl erhalten muss, zersetzt sich ebenso wie die schon früher beschriebenen Derivate des Chlorcarbonylsulfamyls mit kochendem Wasser und den starken Mineralsäuren. Mit Silbernitrat liefert die Substanz einen weissen, in verdünntem Alkohol unlöslichen Niederschlag, ebenso mit Quecksilberchlorid. Mit Platinchlorid giebt sie eine gelbe, amorphe Doppelverbindung. In kaltem Wasser ist Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl völlig unlöslich, in heissem löst es sich etwas, jedoch tritt bald Zersetzung unter Freiwerden von Amylmercaptan ein. In Alkohol und Aether löst es sich mit grosser Leichtigkeit.

Um zu ermitteln, ob sich das letzte Wasserstoffatom des ursprünglichen Schwefelharnstoffs ersetzen lasse, liess ich Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf den neuen Körper einwirken. Beim Erwärmen löste er sich auch vollkommen in den genannten Reagentien auf, und nach dem Erkalten krystallisirten auf Zusatz von etwas Alkohol schöne farblose Nadeln aus. Eine Schmelzpunktsbestimmung lehrte jedoch, dass der Körper unverändert geblieben war.

Zur Entschwefelung des Körpers liess ich Quecksilberoxyd auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung desselben einwirken. Schon in der Kälte begann die Reaction, welche vorsichtig im Wasserbade vollendet wurde. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Schwefelquecksilber krystallisirten aus der Lösung unter dem Exsiccator schöne, farblose, zu sternförmigen Aggregaten angeordnete Nadeln aus. Die neue Verbindung besass den Schmelzpunkt 147° und erwies sich als völlig schwefelfrei. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass Diphenylguanidin gebildet worden war. Man konnte erwarten, dass sich ein carbsulfamylirtes Guanidin bilden werde; dasselbe war auch wahrscheinlich entstanden, hatte sich aber sofort wieder zersetzt.

Analyse des Diphenylguanidins, $C(NH)\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

0,2311 Grm. gaben bei 17° und 742 Mm. Druck 41,0 Ccm. N = 0,0465 Grm. N = 20,11 %.

Formel.			Berechnet.	Gefunden.
C_{13}	= 156	=	73,93 %	—
N_3	= 42	=	19,91 „	20,11
H_{13}	= 13	=	6,16 „	—
	211		100,00	

Erhitzt man Diphenylsulfuramidocarbonylsulfamyl in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung längere Zeit mit Quecksilberoxyd auf 100°, so resultirt eine in Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Quecksilberdoppelverbindung, die aber äusserst unbeständig ist und sich schon an der Luft unter Bildung von Schwefelquecksilber zersetzt.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass sich das Chlorcarbonylsulfamyl stickstoffhaltigen Verbindungen gegenüber ganz ähnlich wie Chlorkohlensäureäther verhält. Wie dieser letztere mit Ammoniak und Anilin Urethan bez. Phenylurethan liefert, so erhält man durch Behandlung mit ersterem die entsprechenden geschwefelten Verbindungen Amidocarbonylsulfamyl und Phenylamidocarbonylsulfamyl. Dem Allophansäureäther steht das Uramidocarbonylsulfamyl gegenüber und auch gegen die Derivate des Harnstoffs verhält sich das geschwefelte Chlorid dem Chlorkohlensäureäther entsprechend.

Am leichtesten und glattesten lassen sich die Derivate des Ammoniaks und Anilins darstellen, sie werden schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Auf alle Harnstoffverbindungen reagirt das Chlorcarbonylsulfamyl erst in der Wärme. Die Reagentien bilden anfangs eine klare Lösung, nach einiger Zeit tritt jedoch Gasentwicklung ein. Da die carbsulfamylirten Körper nicht mehr erhalten wurden, wenn bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt wurde, so bestand das entweichende Gas jedenfalls aus Zersetzungsprodukten der genannten Körper. Ein Freiwerden von Salzsäure wurde ausser bei der Bildung von Uramidocarbonylsulfamyl nur bei der Einwirkung des Chlorids auf Diphenylsulfoharnstoff bemerkt, und zwar ist diese Erscheinung sehr wahrscheinlich durch die leichte Zersetzlichkeit des primär entstandenen salzsauren Diphenylsulfoharnstoffs bedingt.

Die mitgetheilten Umstände berechtigen daher zu folgender Auffassung: Zwei Moleküle der untersuchten stickstoffhaltigen Körper treten in Wechselwirkung mit einem Molekül Chlorcarbonylsulfamyl; neben den carbsulfamylirten Körpern wird eine salzsaure Verbindung gebildet. Die Constitution der ursprünglichen Körper wird nicht geändert, sondern es tritt nur Carbonylsulfamyl an Stelle eines Wasserstoffatoms, während Salzsäure abgespalten wird.

Die Sonderstellung, welche, wie W. Will[1]) in seiner Abhandlung über die „Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1485.

Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe“ berichtet, die letzteren bez. ihrer Einwirkung auf Phosgen resp. Alkylhalogene einnehmen, konnte bei meinen Versuchen nicht bemerkt werden; die geschwefelten Harnstoffe verhielten sich dem Chlorcarbonylsulfamyl gegenüber ganz wie die entsprechenden ungeschwefelten Verbindungen.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer meinen wärmsten Dank auszusprechen für den mir vielfach ertheilten werthvollen Rath und für das Interesse, welches derselbe dem Fortgange meiner Arbeiten stets entgegenbrachte. Auch Herrn Geh. Rath Prof. Dr. H. Kolbe werde ich immer ein dankbares Andenken bewahren.

VITA.

Ich, Volkmar Hugo Schöne, wurde geboren am 22. Januar 1862 in Dresden. Meinen ersten Unterricht genoss ich, da meine Eltern mittlerweile nach Oschatz übergesiedelt waren, in der Bürgerschule daselbst. Nachdem ich vom Jahre 1874 an im Pfarrhause zu Ruttersdorf in Thüringen für das Gymnasium vorbereitet worden war, besuchte ich von Ostern 1875 an das Realgymnasium zu Döbeln, welches ich jedoch bald mit dem von Leipzig vertauschte. Hier bestand ich Anfang des Jahres 1881 die Maturitätsprüfung und wandte mich an der Universität Leipzig zunächst juristischen Studien zu. Bald folgte ich jedoch einer schon seit meiner Jugend aufgetretenen Vorliebe für die Naturwissenschaften und widmete mich gänzlich den letzteren. Neben physikalischen und mineralogischen Collegien hörte ich namentlich Vorlesungen über Chemie und arbeitete in Drechsel's und Kolbe's Laboratorium. In letzterem wurde die vorstehende Arbeit ausgeführt.